

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



Applicant: A. Ishida et al. : Art Unit: 1741  
Serial No.: 09/042,681 : Examiner:  
Filed: March 12, 1998 : Box Missing Parts  
FOR: LITHIUM SECONDARY :  
BATTERY

CLAIM TO RIGHT OF PRIORITY

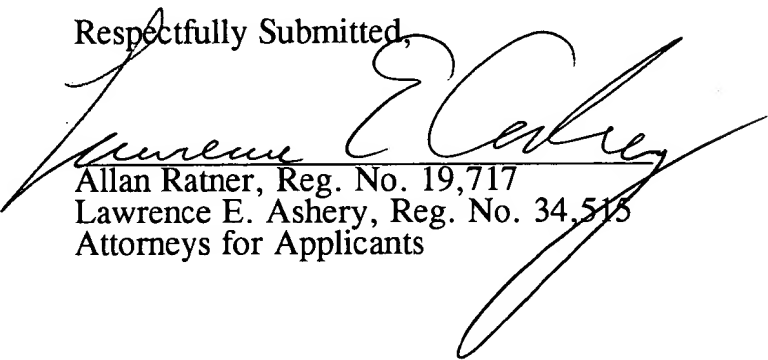
Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

S I R :

Pursuant to 35 U.S.C. 119, the benefit of filing of prior  
Japanese Patent Application Nos. 9-058941, filed March 13, 1997 and 9-  
058964, filed March 13, 1997, are hereby claimed.

A certified copy of each of the above-referenced applications is  
enclosed.

Respectfully Submitted,

  
Allan Ratner, Reg. No. 19,717  
Lawrence E. Ashery, Reg. No. 34,515  
Attorneys for Applicants

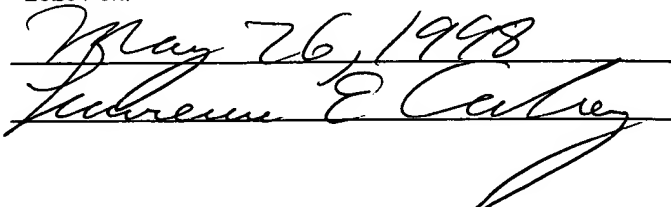
LEA/dlm

Dated: May 26, 1998

P.O. Box 980  
Valley Forge, PA 19482-0980  
(610) 407-0700

The Assistant Commissioner for Patents is  
hereby authorized to charge payment to  
Deposit Account No. 18-0350 of any fees  
associated with this communication.

I hereby certify that this correspondence is being  
deposited with the United States Postal Service as first  
class mail with sufficient postae in an envelope addressed  
to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC  
20231 on:

  
May 26, 1998  
Lawrence E. Ashery

09/042,681



日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1997年 3月13日

出願番号

Application Number:

平成 9年特許願第058964号

出願人

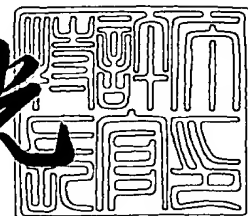
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

1998年 2月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3006567

【書類名】	特許願	
【整理番号】	2205080056	
【提出日】	平成 9年 3月13日	
【あて先】	特許庁長官殿	
【国際特許分類】	H01M 4/62	
	H01M 10/40	
【発明の名称】	リチウム・ポリマ二次電池	
【請求項の数】	12	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式
	会社内	
【氏名】	石田 明子	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式
	会社内	
【氏名】	西村 賢	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式
	会社内	
【氏名】	小川 昌彦	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式
	会社内	
【氏名】	江田 信夫	
【発明者】		
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式
	会社内	
【氏名】	酒井 哲久	

【特許出願人】

【識別番号】 000005821  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代表者】 森下 洋一

【代理人】

【識別番号】 100078204  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 滝本 智之

【選任した代理人】

【識別番号】 100097445  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9308195

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム・ポリマ二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極およびポリマ電解質から構成されたりチウム・ポリマ二次電池において、正極および負極の少なくともいずれか一方に、電池の充放電反応に関与しないセラミックを含有するリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項2】 セラミックが $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ から成る群より選ばれた少なくとも一種以上である請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項3】 セラミックは粒子であり、その粒径が $10\mu m$ 以下の粒子である請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項4】 セラミックの含有量が活物質100重量部に対して0.01～20重量部である請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項5】 正極および負極の少なくともいずれか一方にポリマ電解質を含有する請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項6】 ポリマ電解質はポリマとリチウム塩を溶解した有機電解液から成るゲル状ポリマ電解質である請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項7】 ポリマ電解質中にセラミックを含有する請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項8】 セラミックが $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ から成る群より選ばれた少なくとも一種以上である請求項7記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項9】 セラミックは粒子であり、その粒径が $10\mu m$ 以下である請求項7記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項10】 正極および負極の少なくともいずれか一方にポリマ電解質を含有する請求項7記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項11】 ポリマ電解質はポリマとリチウム塩を溶解した有機電解液から成るゲル状ポリマ電解質である請求項7記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項12】 リチウムを吸蔵・放出する正極、負極およびポリマ電解質から

構成されたりチウム・ポリマ二次電池において、ポリマ電解質は粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子と 80 重量部以下の非水電解液を含むゲル状ポリマ電解質であり、負極は前記ゲル状ポリマ電解質を混合することにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が含有されるリチウム・ポリマ二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム・ポリマ二次電池の、特にその電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は高電圧、高エネルギー密度の観点から、新型二次電池として近年盛んに開発が行われている。また有機電解液の代わりにポリマ電解質を用いたリチウム・ポリマ二次電池の研究も行われており、小型化や軽量化、さらには形状自由性をも有する次世代リチウム二次電池として注目されている。しかしながら、ポリマ電解質のイオン伝導度は概して  $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$  程度であり、電解液と比較すると 2 桁程度低い。そこで電解液と同程度の伝導度を得るために、ポリマ中に電解液を含浸させたゲル電解質が採用されるようになった。ゲル電解質は例えば特開平 5-109310 号公報に記載される下記の方法で製造される。光架橋性ポリマであるポリエチレングリコールジアクリレート、光架橋性モノマであるトリメチロールプロパンエトキシシル化トリアクリレート、電解液溶媒であるプロピレンカーボネートやポリエチレンオキシド、電解質塩である  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  などからなる混合溶液を平板上に塗布し、これに電子線を照射することによってモノマを重合硬化させ、透明で柔軟なフィルム状のゲル電解質を得ている。ゲル電解質ではイオン伝導の大半は電解液相を介して行われるため、室温で  $3 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$  程度の高いイオン伝導度を得ることができる。

【0003】

リチウム・ポリマ二次電池は通常の電池系で使用されるセパレータの代用としてポリマ電解質を正極および負極と接合させ電池を構成する。電解液を用いた通常のリチウム電池の場合、正極は活物質や導電剤、結着剤を用いて成形したもの

に電解液を含浸させるため活物質との良好な電気化学的界面が得られる。しかしながら、固体状であるゲル電解質は流動性がないため電極内部への浸透は難しい。そこで、あらかじめ電極内にポリマ電解質を含有した複合電極を作製し、これをポリマ電解質と接合させることで電池を作製する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記に示す従来のゲル状ポリマ電解質は、電解液を含有することを特徴とし、高イオン伝導性を示すポリマ電解質であるが、特性的にはいまだ電解液の水準には達していない。また、この電解質を電極中に導入して電池を構成した場合、電解質自体の低イオン伝導性のため電極の内部抵抗が増大して、電池の充放電容量は著しく損なわれる。以上のことから、高容量型の電池を作製するためには、電極内ポリマ電解質のイオン伝導度を向上させ、内部抵抗の低い電池を構成することが必要となる。

【0005】

本発明はこのような課題を解決するものであり、高容量の新型のリチウム・ポリマ二次電池を提案するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために本発明のリチウム・ポリマ二次電池は、イオン伝導性向上のため正極および負極の少なくともいずれか一方の電極中にセラミック粒子を含有したものである。本発明では電気化学的にリチウムの吸蔵・放出を伴わないセラミックを電極内部に混合することでイオン伝導性を向上し、より円滑なりチウムイオンの拡散により電極の内部抵抗を低下することを目的とするものである。よって本発明の電極を用いたリチウム・ポリマ二次電池では、特に高率放電において高容量化が図られる。

【0007】

特表平8-509100号公報にはアルミナまたはシラン化ヒュームドシリカのような無機充填材を電解質中に添加し、セパレータ膜の機械的強度の増加および電解質吸収レベルの上昇を報告しているが、電極中にセラミック粒子を含有さ

せる本願とは構成が異なるものであり、また、イオン伝導性を向上し電池の内部抵抗を低下することを目的とする本願発明とは、目的、作用およびその効果も異なるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、正極および負極の少なくともいずれか一方にセラミック粒子を含有する電極を用いたリチウム・ポリマ二次電池である。電極内部にセラミックを含有することでイオン伝導性が向上し、内部抵抗の低いリチウム・ポリマ二次電池とすることができる。この結果、高率充放電が可能な、より高容量のリチウム・ポリマ二次電池が得られる。

【0009】

前記セラミックは、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ から成る群より選ばれた少なくとも1つを用いる。

【0010】

また、セラミックは粒子であり、その粒径が $10\mu m$ 以下のものを用いる。リチウムイオンの伝達にはセラミック粒子のもつ表面多孔部が、より詳しくは多孔体積が関与しており、粒径が小さく、表面積の大きなセラミック粒子を用いることでより効果的なイオン拡散能が得られたためであると考えられる。

【0011】

また、セラミックの含有量は、活物質100重量部に対して0.01~20重量部とする。セラミック粒子の存在により電極のイオン伝導性が向上するが、その効果が現れるのは0.01重量部以上からであり、また、セラミックが電極中に多量に存在するとイオン伝達路である電解質体積が激減するため、電極中に混合する前記セラミックは20重量%以下が適当である。より好ましくは10重量%以下であり、このとき高容量のリチウム・ポリマ二次電池が得られる。

【0012】

また、正極および負極の少なくともいずれか一方にポリマ電解質を含有するものとする。固体状の電解質は流動性がないため電極への浸透が難しいので、予め電極内に電解質を含有させ複合電極とし、イオン伝導度を高めるものである。



【0013】

また、ポリマ電解質はポリマとリチウム塩を溶解した有機電解液から成るゲル状ポリマ電解質のものをを用いる。このことにより、電解質のイオン伝導度が向上する。

【0014】

また、ポリマ電解質中にセラミックを含有するものである。このことにより、ポリマ電解質中のイオン伝導度も向上し、より内部抵抗の低いリチウム・ポリマ二次電池を得ることができる。

【0015】

さらに、電解質中のセラミックは、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ から成る群より選ばれた少なくとも一種以上を用いる。

【0016】

また、セラミック粒子は、粒径が $10\mu m$ 以下のものをを用いる。

また、正極および負極の少なくともいずれか一方にポリマ電解質を含有するものである。

【0017】

また、ポリマ電解質はポリマとリチウム塩を溶解した有機電解液から成るゲル状ポリマ電解質のものをを用いる。

【0018】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面とともに説明する。

【0019】

(実施例1)

本発明の $Al_2O_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合正極を用いてリチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0020】

図1に本発明のリチウム・ポリマ二次電池の縦断面図を示す。図において1はリチウム金属負極であり、3は本発明の $Al_2O_3$ 粒子を混合してなるポリマ電解質を含んだ複合正極である。また2はゲル状ポリマ電解質層、4は正極のアルミ

ニウム製集電箔である。

【0021】

$Al_2O_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合正極3は以下の方法で作製した。まずモノマとしてポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径0.5  $\mu m$ の $Al_2O_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに熱重合性開始剤を0.5重量部と非水電解液70重量部を加え、さらにボールミルで攪拌し $Al_2O_3$ 粒子が均一に分散した熱重合性のポリマ電解質硬化液を得た。続いて $V_6O_{13}$ 活物質100重量部に対しアセチレンブラック6重量部、さらに前記熱重合性のポリマ電解質硬化液を50重量部注入し混練する。このペースト状正極合剤を正極集電体であるアルミニウム箔上に塗布し、80℃で1時間加熱処理することによりモノマを重合硬化させ、活物質100重量部に対し $Al_2O_3$ 粒子を5重量部混合したポリマ電解質複合正極3を得た。

【0022】

次にゲル状ポリマ電解質2を以下の方法で作製した。まずモノマとしてポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に光重合性開始剤を0.1重量部と非水電解液70重量部を混合、攪拌し光重合性のポリマ電解質硬化液を得た。これを50  $\mu m$ の厚さで塗布し、最大出力波長365 nmの紫外線を3分間照射した。これにより、モノマが重合硬化して非水電解液を含有したゲル状ポリマ電解質2を得た。

【0023】

このゲル状ポリマ電解質2をリチウム金属負極1と前記ポリマ電解質複合正極3で挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0024】

ここでは、熱重合性開始剤にアゾイソブチロニトリル、光重合性開始剤にベンジルジメチルケタール、非水電解液にはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートが50:50の等体積混合溶媒に溶質として $LiPF_6$ を1モル/リットル溶解した非水電解液を使用した。

【0025】

(実施例2)

ポリマ電解質複合正極に混合する $Al_2O_3$ 粒子の粒径は $0.5\mu m$ で固定し、添加率を活物質100重量部に対し5、10、20、30重量部とした以外は実施例1と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0026】

(実施例3)

ポリマ電解質複合正極に混合する $Al_2O_3$ 粒子の添加率を活物質100重量部に対し5重量部に固定し、 $Al_2O_3$ 粒子の粒径を $0.5$ 、 $1.0$ 、 $10$ 、 $20\mu m$ とした以外は実施例1と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0027】

(実施例4)

ゲル状ポリマ電解質に $Al_2O_3$ 粒子を含んだこと以外は実施例1と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0028】

$Al_2O_3$ 粒子を含んだゲル状ポリマ電解質は以下の方法で作製した。まずモノマとしてポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径 $0.5\mu m$ の $Al_2O_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに光重合性開始剤を0.1重量部と非水電解液70重量部を加え、さらにボールミルで攪拌し $Al_2O_3$ 粒子が均一に分散した光重合性のポリマ電解質硬化液を得た。これを $50\mu m$ の厚さで塗布し、最大出力波長 $365nm$ の紫外線を3分間照射した。これにより、モノマが重合硬化して非水電解液を含有しかつ $Al_2O_3$ 粒子が分散したゲル状ポリマ電解質を得た。

【0029】

この $Al_2O_3$ 粒子が分散したゲル状ポリマ電解質を実施例1と同様に金属リチウム負極とポリマ電解質複合正極で挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0030】

(比較例1)

ポリマ電解質複合正極に $Al_2O_3$ 粒子を含まないこと以外は実施例1と同様に

して比較例のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0031】

(実施例5)

本発明の $Al_2O_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合負極を用いてリチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0032】

図2に本発明の他の実施例のリチウム・ポリマ二次電池の縦断面図を示す。図において5は負極集電体であり、本発明の $Al_2O_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合負極6が塗布されている。これと9の正極集電体に塗布された8のポリマ電解質複合正極と7のゲル状ポリマ電解質を挟んで構成されている。

【0033】

$Al_2O_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合負極6は以下の方法で作製した。まずモノマであるポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径0.5  $\mu m$ の $Al_2O_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに熱重合開始剤を0.5重量部と非水電解液70重量部を加え、さらにボールミルで攪拌し $Al_2O_3$ 粒子が均一に分散した熱重合性のポリマ電解質硬化液を得た。続いて負極活物質として粒径6  $\mu m$ の黒鉛粉末90重量部に対し、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部を混合、さらに前記熱重合性のポリマ電解質硬化液を50重量部注入して混練した。このペースト状負極合剤を負極集電体5である銅箔上に塗布し、150℃で減圧乾燥した後打抜いて、活物質100重量部に対して $Al_2O_3$ 粒子を5重量部混合したポリマ電解質複合負極6を得た。

【0034】

ポリマ電解質複合正極8を以下の方法で作製した。まずモノマであるポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径0.5  $\mu m$ の $Al_2O_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに熱重合開始剤を0.5重量部と非水電解液70重量部を加え、攪拌し、熱重合性のポリマ電解質硬化液を得た。続いて正極活物質として $LiCoO_2$ 100重量部に対し、アセチレンブラック3重量部、さらに前記熱重合性のポリマ電解質硬化液を50重量部注入して混練する。このペースト状正極合剤を正極集電体9であるアルミニウム箔上に塗布し、80℃で1時間

加熱処理することによりモノマを重合硬化させ、ポリマ電解質複合正極 8 を得た。

【0035】

次にゲル状ポリマ電解質 7 を実施例 1 と同様の方法で作製した。

このゲル状ポリマ電解質 7 を前記ポリマ電解質複合負極 6 と前記ポリマ電解質複合正極 8 で挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0036】

ここでは、熱重合性開始剤にアソイソブチロニトリル、光重合性開始剤にベンジルジメチルケタール、非水電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネイトが 25 : 75 の等体積混合溶媒に溶質として  $\text{LiPF}_6$  を 1.5 モル／リットル溶解した非水電解液を使用した。

【0037】

(実施例 6)

ゲル状ポリマ電解質に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を含んだこと以外は実施例 5 と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0038】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を含んだゲル状ポリマ電解質は実施例 4 と同様の方法で作製した。

【0039】

この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が分散したゲル状ポリマ電解質をポリマ電解質複合負極とポリマ電解質複合正極で挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0040】

(実施例 7)

本発明の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を混合したポリマ電解質複合負極および正極を用いてリチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0041】

ポリマ電解質複合正極に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を含んだこと以外は実施例 6 と同様にし

て本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0042】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合正極を以下の方法で作製した。  
まずモノマであるポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径0.5  $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに熱重合開始剤を0.5重量部と非水電解液70重量部を加え、攪拌し、熱重合性のポリマ電解質硬化液を得た。続いて正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 100重量部に対し、アセチレンブラック3重量部、さらに前記熱重合性のポリマ電解質硬化液を50重量部注入して混練する。このペースト状正極合剤をアルミニウム箔上に塗布し、80℃で1時間加熱処理することによりモノマを重合硬化させ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合正極を得た。

【0043】

この $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が分散したポリマ電解質複合正極と前記ポリマ電解質複合負極でゲル状ポリマ電解質を挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0044】

(比較例2)

ポリマ電解質複合負極に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含まないこと以外は実施例5と同様にして比較例のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0045】

これら実施例1～実施例7の電池、および比較例1と比較例2の電池の特性を評価した。その結果を図2～図5に示す。

【0046】

図3に実施例1、実施例4および比較例1で得られたコイン型リチウム・ポリマ二次電池の電流-容量特性を放電電流密度に対する放電容量として表した。電池試験は充電を0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流とし、放電は0.5～6.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で電圧範囲1.8～3.3 Vの間で20℃にて行った。その結果、比較例1の電池に対し、本発明の正極中に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子を混合した実施例1の電池は、1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の放電電流密度で放電容量が著しく向上した。

またゲル状ポリマ電解質にも $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子を混合した実施例4の電池は、実施例1の電池に比べ、さらなる放電容量の向上が見られた。

## 【0047】

図4に実施例5～実施例7および比較例2で得られたコイン型リチウム・ポリマ二次電池の電流-容量特性を放電電流密度に対する放電容量として示す。電池試験は充電を $0.5\text{ mA/cm}^2$ の定電流とし、放電は $0.5\sim 6.0\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で電圧範囲 $3.0\sim 4.2\text{ V}$ の間で $20^\circ\text{C}$ にて行った。その結果、本発明の負極に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合した実施例5の電池は比較例2の電池に比べ、高い放電電流密度領域で容量の向上が見られた。またポリマ電解質にも $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合した実施例6の電池は、実施例5の電池に比べ、さらなる放電容量の向上が見られた。さらに、正極、負極およびポリマ電解質ともに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合した実施例7の電池は高容量を示した。従来の比較例2の電池は $6.0\text{ mA/cm}^2$ の放電では、 $0.5\text{ mA/cm}^2$ の放電時の約48%容量を示すのに対し、実施例6の電池では77%もの高い容量維持率が認められた。

## 【0048】

図5は実施例2で得られたポリマ電解質複合正極を用いたコイン型リチウム・ポリマ二次電池の正極中に混合した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の添加量に対する放電容量を示した図である。電池試験は放電 $3.0\text{ mA/cm}^2$ 、充電 $0.5\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $20^\circ\text{C}$ にて行った。その結果、放電容量は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の添加量とともに向上し、5重量%で最大値 $2.6\text{ mAh}$ を示した。しかし、添加率20重量%以上では逆に、添加しないものより放電容量の減少がみられた。

## 【0049】

図6は実施例3で得られたポリマ電解質複合正極を用いたコイン型リチウム・ポリマ二次電池の正極中に混合した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の粒径に対する放電容量を示した図である。電池試験は放電 $3.0\text{ mA/cm}^2$ 、充電 $0.5\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $20^\circ\text{C}$ にて行った。その結果、粒子径の低下とともに放電容量は向上し、粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下で $2.0\text{ mAh}$ 以上の高い容量が得られた。

## 【0050】

なお充放電後の正極および負極のX線回折を測定したところ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ピーク

の差異は認められなかった。このことから $Al_2O_3$ は充放電には関与していないと考えられる。

【0051】

なお本実施例では非水電解液の溶質として $LiPF_6$ を用いたが、これは $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)$ 、 $LiAsF_6$ あるいは $LiBF_4$ などの他のリチウム塩であってもよい。

【0052】

また本実施例では非水電解液の溶媒にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒およびエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒を用いたが、これは他の有機溶媒もしくはその混合溶媒であってもよい。

【0053】

なお、本実施例では正極活物質として $V_6O_{13}$ 、 $LiCoO_2$ を用いたが、これは $MnO_2$ 、 $Li_{1+x}Mn_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ )、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) およびその他のリチウム遷移金属複合化合物であってもよい。

【0054】

また、本実施例では負極にリチウム金属および黒鉛粉末を用いたが、他の炭素質材料や金属酸化物、金属窒化物などの金属化合物であってもよい。

【0055】

また、本実施例ではセラミック微粒子として $Al_2O_3$ を用いたが、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ あるいは $Na_2O$ などであっても同様の効果が得られた。

【0056】

なお、実施例ではセラミックの粒子を用いたが、粒子の形状は粒状に限らず大きな比表面積を持つ繊維状のセラミックでも同様の効果が得られた。

【0057】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、正極および／あるいは負極の電極中にセラミック粒子を混合することで、特に高率放電時における電極容量が向上した。このリ



チウム電池用正・負電極ならびに電解質を組み合わせることで、より高容量のリチウム二次電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のリチウム・ポリマ二次電池の発電素子部の縦断面図

【図2】

本発明の他の実施例のリチウム・ポリマ二次電池の発電素子部の縦断面図

【図3】

本発明および比較例のリチウム・ポリマ二次電池の放電電流密度に対する放電容量を示す図

【図4】

本発明および比較例のリチウム・ポリマ二次電池の放電電流密度に対する放電容量を示す図

【図5】

正極中に混合した $Al_2O_3$ 粒子の添加率に対する放電容量を示す図

【図6】

正極中に混合した $Al_2O_3$ 粒子の粒子径に対する放電容量を示す図

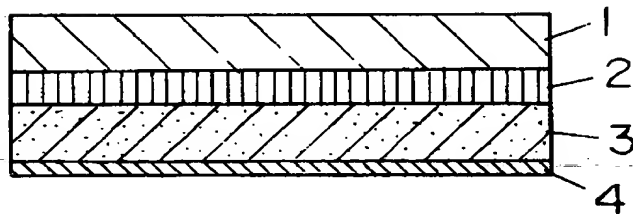
【符号の説明】

- 1 リチウム金属負極
- 2 ゲル状ポリマ電解質
- 3  $Al_2O_3$ 微粒子を混合したポリマ電解質複合正極
- 4 アルミニウム集電箔
- 5 負極集電体
- 6  $Al_2O_3$ 微粒子を混合したポリマ電解質複合負極
- 7 ゲル状ポリマ電解質
- 8 ポリマ電解質複合正極
- 9 正極集電体

【書類名】 図面

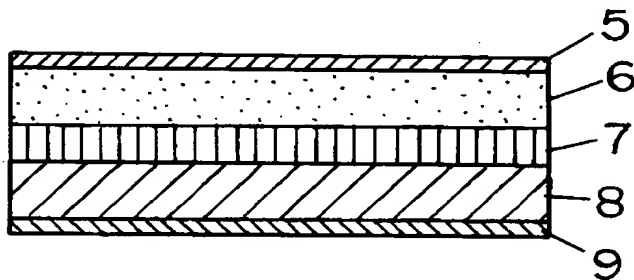
【図 1】

- 1---リチウム金属負極
- 2---ゲル状ポリマ電解質
- 3--- $\text{Al}_2\text{O}_3$ を混合したポリマ電解質複合正極
- 4---アルミニウム集電箔

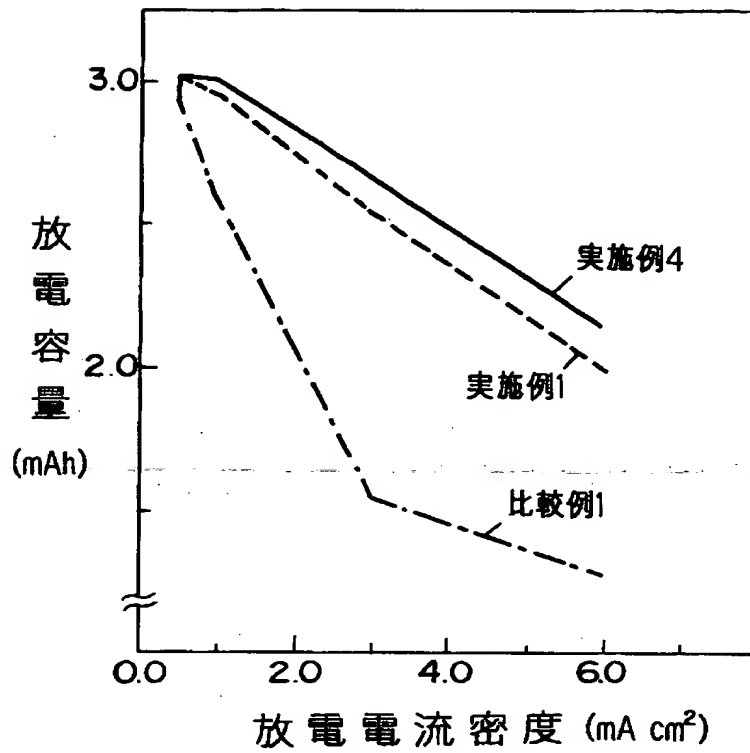


【図 2】

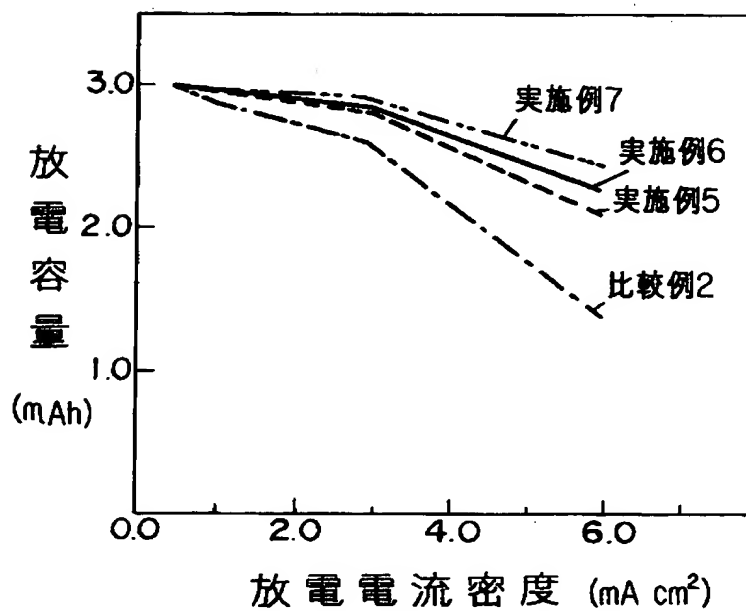
- 5---負極集電体
- 6--- $\text{Al}_2\text{O}_3$ を混合したポリマ電解質複合負極
- 7---ゲル状ポリマ電解質
- 8---ポリマ電解質複合正極
- 9---正極集電体



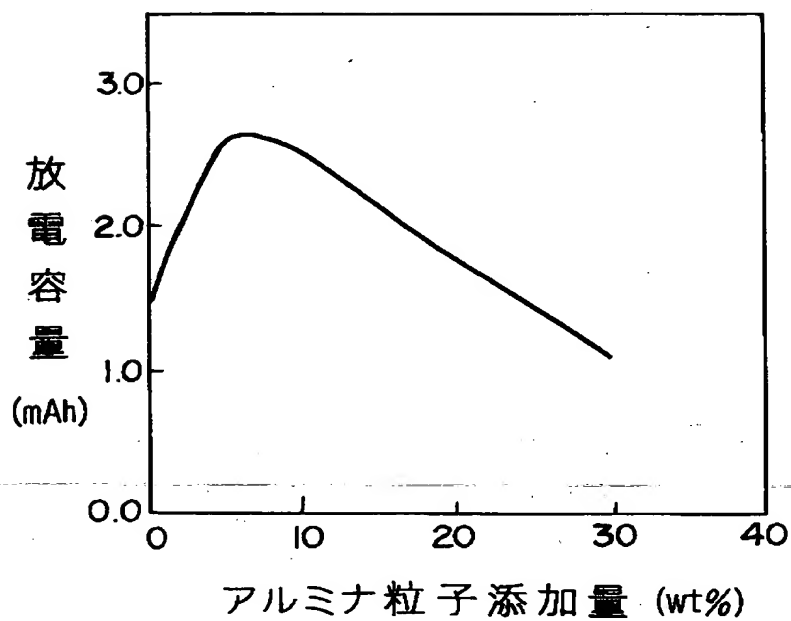
【図3】



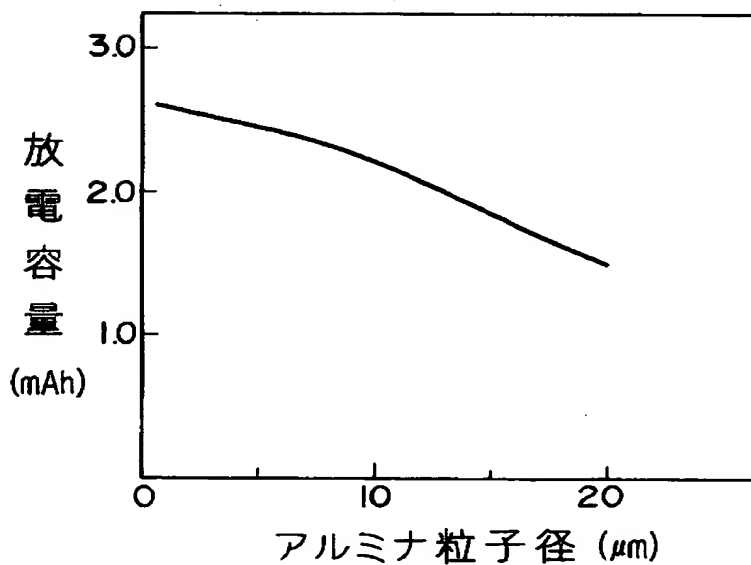
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電流特性に優れた高容量のリチウム・ポリマ二次電池を提供する。

【解決手段】 電極内部にセラミック粒子を混合することにより、電極中のイオン伝導度を向上し、電池の内部抵抗を削減する。これにより高率放電において、より高容量のリチウム二次電池が得られる。

【選択図】 図3

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005821

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100078204

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006 松下電器産業株式  
会社内

【氏名又は名称】

滝本 智之

【選任した代理人】

【識別番号】

100097445

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業  
株式会社内

【氏名又は名称】

岩橋 文雄

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社